

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-328201

(P2001-328201A)

(43)公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 35/02	Z A B J 4 F 1 0 0
B 0 1 J 35/02	Z A B	37/02	3 0 1 R 4 G 0 6 9
37/02	3 0 1	B 3 2 B 5/22	4 J 0 3 8
B 3 2 B 5/22		C 0 9 D 5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-293355(P2000-293355)

(22)出願日 平成12年9月27日(2000. 9. 27)

(31)優先権主張番号 特願2000-71246(P2000-71246)

(32)優先日 平成12年3月14日(2000. 3. 14)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003757

東芝ライテック株式会社

東京都品川区東品川四丁目3番1号

(72)発明者 松田 良太郎

東京都品川区東品川四丁目3番1号東芝ライテック株式会社内

(72)発明者 齋藤 明子

東京都品川区東品川四丁目3番1号東芝ライテック株式会社内

(74)代理人 100078020

弁理士 小野田 芳弘

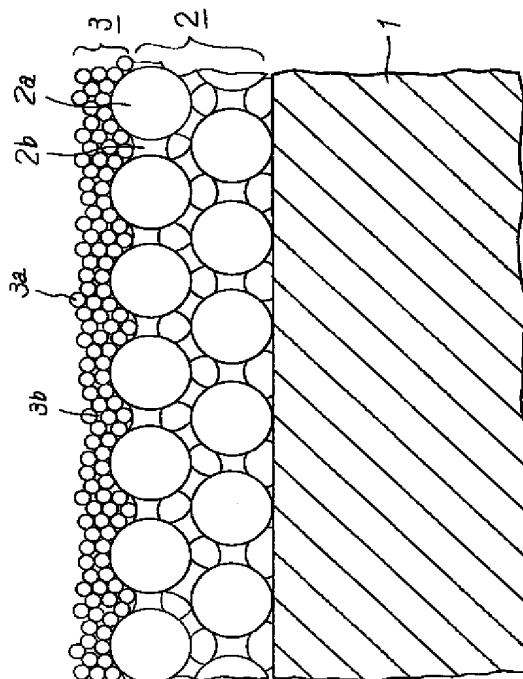
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒体、光触媒体の製造方法、光触媒体の下地層用塗布液、光触媒膜用塗布液および機能体

## (57)【要約】

【課題】付着強度、光触媒作用および光触媒膜強度が高い常温硬化性の光触媒体、光触媒体の製造方法、光触媒体の下地層用塗布液、光触媒膜用塗布液およびこれを用いた機能体を提供する。

【解決手段】光触媒体は、基体1と、Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された平均粒径10～100nmの金属酸化物微粒子2aをSi化合物を主体とする結着材2bにより結着されてなり少なくとも表面が多孔質であって基体1の表面に配設された下地層2と、下地層2の金属酸化物微粒子2aより平均粒径が小さくて好適には4～10nmの酸化チタン超微粒子3aを主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材3bにより結着してなり下地層2の上に配設された光触媒膜3と、を備えている。また、平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子を混合すれば、下地層2の膜強度が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体と；Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなる平均粒径10～100nmの金属酸化物微粒子をSi化合物を主体とする結着材により結着してなり、基体の表面に配設された少なくとも表面が多孔質な下地層と；平均粒径が下地層の金属酸化物超微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材により結着してなり、下地層上に配設された光触媒膜と；を具備していることを特徴とする光触媒体。

【請求項2】基体と；Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなり、平均粒径が10～100nmの範囲内で、かつ平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子が混合した状態でSi化合物を主体とする結着材により結着してなり、基体の表面に配設された下地層と；平均粒径が下地層の金属酸化物超微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材により結着してなり、下地層上に配設された光触媒膜と；を具備していることを特徴とする光触媒体。

【請求項3】Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなる平均粒径10～100nmの金属酸化物微粒子を、Si化合物を主体とする結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第1の塗布液を調整する第1の塗布液調整工程と；第1の塗布液を基体の表面に塗布し、乾燥して少なくとも表面が多孔質な下地層を配設する下地層配設工程と；平均粒径が下地層の金属酸化物微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子、常温硬化性結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第2の塗布液を調整する第2の塗布液調整工程と；第2の塗布液を基体の下地層の上に塗布し、乾燥して光触媒膜を配設する光触媒膜配設工程と；を具備していることを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項4】Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなり、平均粒径が10～100nmの範囲内で、かつ平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子を、Si化合物を主体とする結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第1の塗布液を調整する第1の塗布液調整工程と；第1の塗布液を基体の表面に塗布し、乾燥して少なくとも表面が多孔質な下地層を配設する下地層配設工程と；平均粒径が下地層の金属酸化物微粒子

の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子、常温硬化性結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第2の塗布液を調整する第2の塗布液調整工程と；第2の塗布液を基体の下地層の上に塗布し、乾燥して光触媒膜を配設する光触媒膜配設工程と；を具備していることを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項5】メチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種の組成物、またはOH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物、ならびに酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種の酸化触媒を配合した結着材溶液と；結着材溶液中に分散させてなる金属酸化物微粒子と；を含有していることを特徴とする光触媒体の下地層用塗布液。

【請求項6】メチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種の組成物、またはOH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物、ならびに酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種の酸化触媒を配合した結着材溶液と；結着材溶液中に分散させてなる酸化チタン超微粒子と；を含有していることを特徴とする光触媒膜用塗布液。

【請求項7】機能体本体と；機能体本体の少なくとも一部を基体として形成された請求項1または2記載の光触媒体と；を具備していることを特徴とする機能体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常温硬化性の光触媒膜を備えた光触媒体、光触媒体の製造方法、光触媒体の下地層用塗布液、光触媒膜用塗布液およびこれを用いた機能体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】消臭、防汚およびまたは抗菌を行うために、光触媒膜を用いることが知られている。

【0003】光触媒膜は、紫外線照射を受けて、その光エネルギーを吸収すると、光触媒膜を構成して光触媒作用を呈する半導体に電子とホールが生成する。電子とホールは、膜表面にある酸素や水と反応して活性酸素や他の活性なラジカルなどを生じ、有機物からなる汚れや臭いの成分を酸化還元して分解する。

【0004】光触媒作用のある物質のうち、現在最も有望視されているのは酸化チタンである。酸化チタンは、光触媒作用が顕著であるとともに、安全で工業的に合理的な価格で、しかも必要量を入手できる物質であるからである。

【0005】近時、光触媒膜の有用性に注目して、建材、照明器具およびランプなど幅広い物品に光触媒膜を形成しようとする動きが活発である。

【0006】光触媒膜の製造方法には種々あるが、ディップ法と超微粒子分散液コーティング法とが一般的に用いられている。

【0007】ディップ法は、基体に光触媒膜を構成する金属のアルコキシドたとえば光触媒膜が酸化チタンである場合には、チタンのアルコキシドを含む塗布液を塗布し、400～500℃の温度で焼成して光触媒膜を形成する方法である。この製造方法により得られた光触媒膜は、膜強度に優れるために耐久性がある。

【0008】超微粒子分散液コーティング法は、酸化チタンなどの光触媒性の超微粒子を水やイソプロピルアルコールなどからなる溶媒中に分散させた分散液を基体に塗布し、焼成して光触媒膜を得る方法である。この製造方法により得られた光触媒膜は、結晶性が高く、光触媒性に優れている。

【0009】一方、常温硬化性の結着材を用いた光触媒膜も開発され、非耐火性の基体に光触媒膜を比較的低温で形成できるようになった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ディップ法により得られた光触媒膜は、高温で長時間焼成しないと、膜表面における結晶性が十分でなく、光触媒性が低いという問題がある。また、基体がソーダライムガラスなどの軟質ガラスの場合には、ガラスの軟化温度が比較的低いので、所要の高温で焼成できないので、十分な光触媒性を得ることが困難である。

【0011】これに対して、超微粒子分散液コーティング法により得られた光触媒膜および常温硬化性の結着材を用いた光触媒膜においては、光触媒膜の基体との付着性を十分に得にくい。また、有機質の結着材を用いている場合には、その結着材にクラックが発生しやすい。さらに、下地層の乾燥が不十分であることによっても、光触媒膜にクラックが発生する。このようにクラックが発生すると、白濁などにより透過率の低下が発生するといった問題がある。

【0012】本発明は、付着強度、光触媒作用および光触媒膜強度が高い常温硬化性の光触媒体、光触媒体の製造方法、光触媒体の下地層用塗布液、光触媒膜用塗布液およびこれを用いた機能体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を達成するための手段】請求項1の発明の光触媒体は、基体と；Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなる平均粒径10～100nmの金属酸化物超微粒子をSi化合物を主体とする結着材により結着してなり、基体の表面に配

設された少なくとも表面が多孔質な下地層と；平均粒径が下地層の金属酸化物長微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材により結着してなり、下地層上に配設された光触媒膜と；を具備していることを特徴としている。

【0014】本発明および以下の各発明において、特に指定しない限り用語の定義および技術的意味は次による。

【0015】＜基体について＞基体は、光触媒膜を担持するもので、専ら光触媒膜の担持を目的とする部材はもちろんのこと、元来光触媒膜の担持を目的としない他の機能のために形成されるもの（以下、「機能体」という。）であることを許容する。

【0016】機能体としては、たとえばタイル、窓ガラス、天井パネルなどの建築材、壁紙、カーテンなどの内装材や、厨房用および衛生用の器材、家電機器、照明用器材、消臭用または集塵用フィルター、などさまざまな任意所望の部材を基体とすることができる。

【0017】基体の材料としては、金属、ガラス、セラミックス（磁器を含む。）、陶器、石材などの耐火性の材料はもとより、常温硬化性の光触媒膜を用いるとともに、多孔質下地層をも常温硬化性にするることにより、合成樹脂、木材、紙および布地などの可燃性材料すなわち非耐火性の基体を用いることができる。

【0018】＜下地層について＞下地層は、光触媒膜と基体との間に介在して光触媒膜の付着性を改善したり、光触媒体の光学特性を向上したりする目的で用いられる。したがって、下地層は、光触媒膜を形成する前に基体の表面に形成される。

【0019】本発明において用いる下地層は、少なくとも表面が多孔質であるから、その下地層の上に光触媒膜を形成すると、多孔質のために下地層の表面に形成された凹凸内に光触媒膜が入り込んだ状態になる。

【0020】また、下地層は、Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループか選択された一種または複数種の金属の金属酸化物からなり、かつ平均粒径10～100nm、好適には10～40nmの超微粒子をSi化合物を主体とする結着材により結着することにより、少なくとも表面が多孔質に形成されている。この多孔性は、好適にはモル比が40～90%の範囲に設定される。なお、金属酸化物超微粒子の平均粒径が100nmを超えると、下地層が白濁しやすくなるとともに、機械的強度が低下して脆くなる。

【0021】このように、下地層は、金属酸化物から構成されているため、一般的に透明性を備えていて、しかも後述する酸化チタン超微粒子を主成分とする光触媒膜との相性が良好であるため、光触媒膜を基体に強固に付着させることができる。

【0022】さらに、下地層の少なくとも表面を多孔質にして凹凸面を形成するには、どのような手段によってもよいが、金属酸化物微粒子の平均粒径が光触媒膜を構成する酸化チタンの超微粒子の平均粒径より大きい場合、金属酸化物微粒子間に凹みや空隙が生じ、少なくともこれにより表面が多孔質になる。

【0023】次に、金属酸化物微粒子を結着するには、Si化合物を主体とする結着材を用いる。そして、金属酸化物微粒子を結着材を形成する結着材形成材料を含む溶媒中に分散させた塗布液を調整して、これを期待の表面に塗布し、一般的には15〜300℃、好ましくは80〜300℃の範囲で焼成することにより、下地層を形成することができる。しかし、常温硬化性のSi化合物を主体とする結着材を用いることもできる。常温硬化性のSi化合物を主体とする結着材としては、たとえばメチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種に硬化触媒を添加したものを用いることができる。なお、硬化触媒としては、たとえば酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種を用いることができる。また、OH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物からなる結着材溶液に金属酸化物超微粒子を分散させてなる塗布液を調整し、下地層上に塗布し、乾燥して、下地層を形成することもできる。なお、下地層を上述したように常温硬化性の結着材を用いて形成する場合に、15〜100℃で硬化するように構成することができる。また、塗布液を基体に塗布する方法としては、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、刷毛塗り法、スポンジ塗り法などを採用することができる。

【0024】さらに、下地層を構成する金属酸化物微粒子は、その屈折率が光触媒膜の屈折率より小さいことにより、たとえばソーダライムガラスのように屈折率の小さな基体と屈折率の大きな光触媒膜との中間の屈折率を有する下地層を形成して、屈折率の傾斜構造を実現することができる。傾斜構造にすることにより、互いに接触する基体、下地層および光触媒膜の間における屈折率の差を小さくして光干渉の発生を抑制することができる。

【0025】さらにまた、下地層は、任意所望の膜厚に形成することができる。たとえば、50nm〜数μmの下地層を容易に得ることができる。

【0026】＜光触媒膜について＞光触媒物質は、酸化チタンTiO<sub>2</sub>の超微粒子を主体とする。酸化チタンは、光触媒作用が顕著であるとともに、安全で工業的に合理的な価格で、しかも必要量を入手できるので、光触媒物質として、現在最も有望視されている。

【0027】また、酸化チタンには、その結晶構造とし

てルチル形とアナターゼ形とがある。光触媒作用は、アナターゼ形の方が優れているといわれている。したがって、本発明においては、アナターゼ形の酸化チタンを用いるのが好適である。しかし、実際的にはアナターゼ形にルチル形が混合して形成される場合も多く、しかも、酸化チタンの超微粒子を用いる場合には、上記両結晶構造が混在していても実用的な光触媒作用を得ることができるから、本発明においては、両者の混合した態様を許容する。さらに、それらの混合比の如何によって有機物の分解性が変化する。

【0028】さらに、本発明においては、光触媒膜中に副成分として、酸化チタンの超微粒子以外の光触媒性金属酸化物超微粒子が添加されていてもよい。その他の光触媒物質としては、以下のものがある。WO<sub>3</sub>、LaRhP<sub>3</sub>、FeTiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、CdSe、GaAs、GaP、RuO<sub>2</sub>、ZnO、CdS、MoS<sub>3</sub>、LaRhO<sub>3</sub>、CdFeO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、SnO<sub>2</sub>などである。これらの物質を1種または複数種を混合して用いることができる。

【0029】なお、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdS、MoS<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdOなどは等価電子帯のレドックス・ポテンシャルの絶対値が伝導帯のレドックス・ポテンシャルの絶対値よりも大きいため、酸化力の方が還元力よりも大きく、有機化合物の分解による消臭作用、防汚作用または抗菌作用に優れている。また、上記各物質の中で原料コストの面においては、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZnOが優れている。

【0030】さらにまた、本発明において、酸化チタン超微粒子は、平均粒径が10nm以下、好適には4〜10nmの微粒子の形で用いる。そして、上記超微粒子は、その形状がなるべく球形に近く、しかも粒径のばらつきが少なく結晶性の良好な微粒子であることが好ましい。

【0031】さらにまた、光触媒膜は、上記した酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子が常温硬化性の結着材により結着されて形成される。常温硬化性の結着材としては、たとえばメチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種に硬化触媒を添加したものを用いることができる。なお、硬化触媒としては、たとえば酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種を用いることができる。また、OH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物からなる結着材溶液に、酸化チタン超微粒子を分散した塗布液を調整して、下地層上に塗布し、乾燥して、光触媒膜を形成することもできる。また、光触媒膜を常温硬化性結着材を用いて

10

20

30

40

50

形成する場合、15～100℃で硬化するように構成することができる。さらに、光触媒性金属酸化物超微粒子、常温硬化性結着材を形成する結着材形成材料および溶媒からなる塗布液を調整して、これを下地層の上に塗布するには、下地層についての説明中で述べた各種方法のいずれかを採用することができる。

【0032】このようにして得られた光触媒膜は、その際に下地層の少なくとも表面が多孔質であることにより、下地層の表面の凹凸面内に入り込み、かつ密着している。この構造は、たとえば少なくとも表面が多孔質な下地層の上に光触媒膜の分散液を塗布し、乾燥すれば、容易に形成することができる。

【0033】さらにまた、酸化チタンの超微粒子を下地層の凹凸面内に確実に入り込ませるために、機械的圧力による方法を加えることができる。この方法は、酸化チタンの超微粒子の塗布層の上から機械的圧力を加えて下地層中に押し込む。

【0034】さらにまた、光触媒膜は、その膜厚を100～500nm、好適には130～200nmの範囲、最適には約150nm程度に形成することにより、光触媒作用を所望に発揮するとともに、製造が容易で、かつクラックが生じにくくなる。

【0035】さらにまた、光触媒膜は、塗布液に有機系色素たとえばメチレンブルーなどを添加して形成することにより、光触媒膜が着色されるので、光触媒膜の有無および状態の判別が容易になる。これにより、光触媒膜の塗布状態が目視により容易に観察できるようになる。しかも、いったん紫外線を照射することにより、有機系色素は分解されて消失して透明になるので、光触媒体の商品性を低下させるようなことはない。

【0036】＜発明の作用について＞本発明においては、下地層の少なくとも表面が多孔質に形成されているから、少なくとも多孔質であることによって表面に形成される凹凸面に光触媒膜が入り込み、かつ密着しているので、光触媒膜の付着強度が大きくなる。また、下地層は、金属酸化物微粒子をSi化合物を主体とする結着材によって結着しているため、容易に多孔質にすることができる。

【0037】光触媒膜は、酸化チタンの超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材によって結着しているので、常温で硬化できるため、可燃性材質の基体を用いて光触媒体を得ることができる。

【0038】また、光触媒膜は、酸化チタンの超微粒子を主体としているから、強い光触媒作用が得られる。

【0039】さらに、光触媒膜は、クラックを生じにくいために、膜強度が向上するとともに、下地層に対する付着強度が強い。

【0040】さらにまた、酸化チタンを主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を分散させた塗布液を下地層上に被着させ、常温硬化性結着材の硬化により得られるの

で、製造が容易である。

【0041】さらにまた、下地層を構成する金属酸化物として、屈折率が光触媒膜のそれより小さい酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどの金属酸化物を用いるので、屈折率が傾斜的に配置された光触媒体となり、光干渉の発生を防止することができる。このため、光触媒膜の透過率が向上して、透明性の高い光触媒体を得られる。

【0042】請求項2の発明の光触媒体は、基体と；Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなり、平均粒径が10～100nmの範囲内で、かつ平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子が混合した状態でSi化合物を主体とする結着材により結着してなり、基体の表面に配設された下地層と；平均粒径が下地層の金属酸化物超微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材により結着してなり、下地層上に配設された光触媒膜と；を具備していることを特徴としている。

【0043】本発明は、請求項1に比較して下地層がさらに改良された構成を規定している。

【0044】すなわち、下地層中の金属酸化物微粒子は、平均粒径10～100nmの範囲内であるとともに、平均粒径が2種以上に異なっている。たとえば、平均粒径20nmの金属酸化物微粒子と、平均粒径60nmの金属酸化物微粒子とが混合している。金属酸化物微粒子の上記平均粒径中における粒径の分布は、平均粒径に対して半値幅で±5nm程度にすることができる場合が多いが、この場合には粒径20nmをピークとしてその前後15～25nmの範囲に半値幅が正規分布している第1の粒径グループと、粒径60nmをピークとしてその前後55～65nmの範囲に半値幅が正規分布している第2の粒径グループとからなる。しかし、本発明において、平均粒径中の半値幅の粒径分布範囲は、上記の例より幅が狭くてもよいし、広くてもよい。

【0045】下地層中の金属酸化物微粒子の種類は、一種および複数種のいずれでもよい。また、複数種の金属酸化物微粒子を用いる場合、平均粒径ごとに金属酸化物微粒子の種類を異ならせることができるし、それぞれの平均粒径ごとに複数種の金属酸化物微粒子を用いることができる。

【0046】本発明において、下地層中に含まれる金属酸化物微粒子の平均粒径を判定するには、以下の方法によるものとする。すなわち、光触媒体の断面を電子顕微鏡で5万倍に拡大して写真撮影し、得られた電子顕微鏡写真中の長さ5cmの範囲内における金属酸化物微粒子の粒径を写真から測定して、粒度分布を求める。粒度分布中のピークの粒径をもって平均粒径とする。下地層中に複数種の平均粒径の金属酸化物微粒子が混合していれば、複数のピークが表れる。この方法は、得られる平均

粒径が実際の平均粒径より若干小さくなる傾向があるが、概ねにおいて良好な相関を示す。

【0047】そうして、本発明においては、下地層の金属酸化物微粒子が2種以上に異なる平均粒径が混合されているため、下地層の膜が緻密になり、下地層の膜強度が向上する。そして、少なくとも下地層の表面には、金属酸化物微粒子が露出して多孔質な凹凸が形成されるから、光触媒膜の付着は良好に行われる。したがって、光触媒膜の基体に対する付着強度が向上する。

【0048】請求項3の発明の光触媒体の製造方法は、  
Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなる平均粒径10～100nmの金属酸化物微粒子を、Si化合物を主体とする結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第1の塗布液を調整する第1の塗布液調整工程と；第1の塗布液を基体の表面に塗布し、乾燥して少なくとも表面が多孔質な下地層を配設する下地層配設工程と；平均粒径が下地層の金属酸化物微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子、常温硬化性結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第2の塗布液を調整する第2の塗布液調整工程と；第2の塗布液を基体の下地層の上に塗布し、乾燥して光触媒膜を配設する光触媒膜配設工程と；を具備していることを特徴としている。

【0049】本発明は、請求項1記載の光触媒体を製造するための製造方法を規定している。

【0050】第1の塗布液における結着材形成材料は、下地層が形成されたときにSi化合物を主体とする結着材を形成すれば、具体的な組成は問わない。常温硬化性結着材を形成する結着材形成材料としては、たとえば請求項1において説明したものをを用いることができる。

【0051】第2の塗布液における結着材形成材料は、光触媒膜形成されたときに常温硬化性結着材を形成すれば、具体的な組成は問わない。たとえば、請求項1において説明したものをを用いることができる。

【0052】また、基体は、光触媒膜を備えない機能体として製作したものに、後付けで下地層および光触媒膜を形成してもよいし、機能体製作の中間段階で下地層および光触媒膜を形成してから、機能体を完成した基体であってもよい。

【0053】請求項4の発明の光触媒体の製造方法は、Al、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された一種または複数種の金属の酸化物からなり、平均粒径が10～100nmの範囲内で、かつ平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子を、Si化合物を主体とする結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第1の塗布液を調整する第1の塗布液調整工程

と；第1の塗布液を基体の表面に塗布し、乾燥して少なくとも表面が多孔質な下地層を配設する下地層配設工程と；平均粒径が下地層の金属酸化物微粒子の平均粒径より小さい酸化チタン超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子、常温硬化性結着材を形成する結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してなる第2の塗布液を調整する第2の塗布液調整工程と；第2の塗布液を基体の下地層の上に塗布し、乾燥して光触媒膜を配設する光触媒膜配設工程と；を具備していることを特徴としている。

【0054】本発明は、請求項2記載の光触媒体を製造するための製造方法を規定している。すなわち、平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子を結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散するには、予め平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子を混合してから結着材形成材料および溶媒を含む液体中に分散してもよいし、結着材形成材料および溶媒を含む液体中に順次分散させてよい。

【0055】請求項5の発明の光触媒体の下地層用塗布液は、メチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種の組成物、またはOH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物、ならびに酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種の酸化触媒を配合した結着材溶液と；結着材溶液中に分散させてなる金属酸化物微粒子と；を含有していることを特徴としている。

【0056】本発明は、請求項1または2記載の光触媒体を製造する際に用いることができる常温硬化性の下地層用塗布液の組成を規定している。

【0057】そうして、本発明の下地層用塗布液を基体の表面に塗布し、15～300℃の範囲で焼成するだけで、少なくとも表面が多孔質で、光触媒膜の付着強度が大きい光触媒体の下地層を容易に形成することができる。

【0058】請求項6の発明の光触媒膜用塗布液は、メチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種の組成物、またはOH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物、ならびに酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種の酸化触媒を配合した結着材溶液と；結着材溶液中に分散させてなる酸化チタン超微粒子と；を含有していることを特徴としている。

【0059】本発明は、請求項1または2記載の光触媒体を製造する際に用いることができる常温硬化性の光触媒膜用塗布液の組成を規定している。

【0060】そうして、本発明の光触媒膜用塗布液を基

## 11

体の下地層の表面に塗布し、15～300℃の範囲で焼成するだけで、光触媒膜の下地層への付着強度が大きい光触媒膜を容易に形成することができる。

【0061】請求項7の発明の機能体は、機能体本体と；機能体本体の少なくとも一部を基体として形成された請求項1または2記載の光触媒体と；を具備していることを特徴としている。

【0062】本発明において、「機能体」とは、請求項1における説明のとおりである。そして、本発明は、何らかの機能を有する部材の全てに適用することができる。 10

【0063】また、「機能体本体」とは、機能体のうち光触媒膜を除く部分の一部または全体を意味する。たとえば、機能体がタイルである場合に、通常のタイルの部分を本発明においては、機能体本体といい、タイルの前面に光触媒膜を形成するのであれば、機能体本体の一部に光触媒膜を形成することになる。

【0064】機能体がランプである場合、光触媒膜はランプのガラスバルブの外表面に光触媒膜を形成することができる。ランプは、発光部をガラスバルブが包囲して 20 いて波長400nm以下を含むのであれば、発光原理は問わない。たとえば、白熱電球、放電ランプなどであることを許容する。白熱電球の場合、色温度が高いハロゲン電球の方が一般照明用電球より、波長400nm以下の発光割合が高い。放電ランプの場合、低圧放電ランプおよび高圧放電ランプのいずれでもよい。低圧放電ランプとしては、たとえば蛍光ランプがある。蛍光ランプの場合、要すれば用いる蛍光体を選択して400nm以下の発光を適当に増加させることができる。このような蛍光ランプは、一般照明用の蛍光ランプに比較して、比較 30 的可視光の減少が少なく、しかも光触媒体を照射する紫外線量が多いので、分解力を大きくすることができる。このため、光触媒体活性化用のランプとして好適である。しかし、一般照明用として従来から多用されている3波長形発光の蛍光体やハロリン酸塩蛍光体を用いた蛍光ランプであってもよい。また、主として400nm以下の発光を利用する目的の殺菌ランプやブラックライト、ケミカルランプなどであってもよい。一方、高圧放電ランプとしては、たとえば水銀ランプ、メタルハライドランプおよび高圧ナトリウムランプなどであってもよい。 40 なお、ガラスバルブは、放電媒体を包囲している発光管であってもよいし、発光部を内包している発光管をさらに包囲する外管であってもよい。以上のように、ランプの発光により室内の照明を行いながら、発光中の紫外線により、光触媒膜を活性化して臭いガスを分解して脱臭を行うことができる。特に、ランプの場合には、紫外線強度が高い位置に光触媒膜が配設されるから、光触媒膜のほぼ全体を良好に活性化して強い消臭を行うことができる。

【0065】次に、機能体が照明器具である場合にも、 50

## 12

照明器具は紫外線発生源であるランプに近接した位置で使用されるから、光触媒膜を強い紫外線強度で良好に活性化することができる。光触媒膜を形成する部位は、照明器具のうち制光手段の部分が好適である。制光手段は、反射体、グローブ、セード、透光性カバー、シャンデリア用ようらくおよびルーバなどの一または任意の数の組み合わせからなる複数であってもよい。制光手段は、所望の配光や見え方を得るために、ランプの発光を制御するものであるから、制光手段にはランプの紫外線も照射されるので、この部分に光触媒膜を形成しておくことにより、光触媒膜を所要に活性化することができる。したがって臭いガスを分解して脱臭するのに効果的である。しかも、臭いガスは光触媒膜によって分解されるから、室内の脱臭は効果的に行われる。さらに、照明器具をたとえば冷蔵庫、エアコンディショナー、空気清浄装置などに収納できる大きさおよび構造にして、これらの機器に配設することにより、機器内において脱臭ができる。

【0066】そうして、本発明においては、機能体を使用中に光触媒膜を形成している部位に汚れ、細菌または臭い物質が付着しても、光触媒膜が紫外線照射を受けることにより、これらは分解されて除去される。

【0067】また、光触媒膜を、さらに要すれば下地層をも、常温硬化により形成することができるので、カーテン、壁紙、木材などの可燃性材質の機能体に光触媒膜を形成することができる。したがって、機能体の光触媒膜を形成する部位の材質を選ばない。

【0068】さらに、使用中の機能体に対しても光触媒膜を、要すれば現場で形成することができるので、光触媒膜の応用範囲を飛躍的に高めることができる。

【0069】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【0070】図1は、本発明の光触媒体の第1の実施形態における光触媒膜の断面を拡大して示す概念的な要部拡大断面図である。

【0071】図において、1は基体、2は下地層、3は光触媒膜である。

【0072】＜基体1について＞基体1は、ソーダライムガラスから構成されている。

【0073】＜下地層2について＞下地層2は、Si化合物を主体とする常温硬化性結着材2bで平均粒径40nmの酸化ケイ素微粒子2aを結着してなる。結着材2bは、SiO<sub>2</sub>換算で15重量%であり、透明性で多孔性であるとともに、表面が平均深さ約20nmの凹凸面に形成された被膜である。

【0074】＜光触媒膜3について＞光触媒膜3は、Si化合物を主体とする常温硬化性結着材3bで平均粒径約7nmのアナターゼ形を主体とする酸化チタンの超微粒子3aを下地層2の上に結着させて形成されている。

結着材3bは、SiO<sub>2</sub>換算で10重量%である。そして、光触媒膜3は、下地層2の表面に形成された凹凸面に入り込み、かつ下地層2に密着している。

【0075】図2は、本発明の光触媒体の第2の実施形態を示す概念的な要部拡大断面図である。

【0076】図において、図1と同一部分については同一符号を付して説明は省略する。

【0077】本実施形態は、光触媒膜3に有機系色素4が分散している点で異なる。

【0078】図3は、本発明の光触媒体の第3の実施形態を示す概念的な要部拡大断面図である。

【0079】図において、図1と同一部分については同一符号を付して説明は省略する。

【0080】本実施形態は、下地層2中の金属酸化物微粒子の平均粒径が2種類ある点で異なる。

【0081】すなわち、下地層2は、金属酸化物微粒子として平均粒径15nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子2a1と、平均粒径55nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子2a2とが混合した状態で、常温硬化性結着材2bにより結着して形成されている。いずれの平均粒径のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子2a1、2a2も粒度分布は半値幅が約±5nmである。

【0082】図4は、本発明の機能体の第1の実施形態としての蛍光ランプを示す要部断面一部切欠正面図である。

【0083】図において、11はガラスバルブ、12は光触媒膜、13は蛍光体層、14はフィラメント電極、15は口金である。

【0084】ガラスバルブ11は、光触媒膜12に対して基体として機能するとともに、内部に蛍光ランプとしての機能部分を気密に収納する。すなわち、ガラスバルブ11の内部に放電媒体としての水銀およびアルゴンを主体とする希ガスを数百Pa封入し、内面に蛍光体層13を担持し、さらに両端に一对のフィラメント電極14を封装している。

【0085】口金15は、アルミニウム製のキャップ状の口金本体15aおよび口金本体15aに絶縁して取り付けられた一对の口金ピン15bから構成され、ガラスバルブ11の両端部に接着されている。フィラメント電極14の両端はそれぞれ口金ピン15bに接続されている。

【0086】そうして、本実施形態の機能体である蛍光ランプを用いて照明すると、光触媒膜12の光触媒作用により、蛍光ランプの表面に付着した有機の汚れ物質が分解され、接触した空気中の臭い物質が分解されて周囲の消臭が行われる。

【0087】図5は、本発明の機能体の第2の実施形態としてのトンネル用照明器具を示す概念的な断面図である。

【0088】図において、21は照明器具本体、22は前面枠、23は透光性ガラスカバー、24はランプソケ

ット、25は高圧放電ランプ、26は反射板である。

【0089】照明器具本体21は、ステンレス板を前面に開口部を備えた箱状に成形してなり、背面に図示しない取付金具を備えている。

【0090】前面枠22は、ステンレス板を成形してなり、中央に投光開口、一側にヒンジ、他側にラッチ（いずれも図示しない。）を備えている。そして、ヒンジにより、照明器具本体21の前面側の側部に開閉自在に枢着され、ラッチにより閉止位置に固定されるように構成されている。

【0091】透光性ガラスカバー23は、前面枠22に図示しないシリコンゴム製のバックギンを介して防水的に装着されている。この透光性ガラスカバー23は、可視光を透過するとともに、波長400nm以下の紫外領域の少なくとも一部に比較的高い透過率特性を有している。また、透光性ガラスカバー23の前面には図1に示す光触媒膜が形成されている。

【0092】ランプソケット24は、照明器具本体21内に配設されている。

【0093】高圧放電ランプ25は、340～400nmの波長範囲内において、可視光の光束1000lm当たり0.05W以上の強度の紫外線を放射する。

【0094】反射板26は、照明器具本体21内に配設されて、上記高圧放電ランプ25から放射された光が反射板26で反射されて所要の配光特性を示すように構成され、かつ配置されている。

【0095】照明器具本体21の反射板26の背面側には、安定器、端子台などが配設されている。

【0096】そうして、本実施形態の機能体は、取付金具を介してトンネル内に設置されて使用に供され、トンネル内を照明する。

【0097】また、照明と同時に高圧放電ランプ25から放射される主として340～400nmの波長範囲内の紫外線も可視光と一緒に透光性ガラスカバー23を通過して光触媒膜に入射するから、光触媒膜は紫外線により活性化され、付着するばい煙などの有機物の汚れを分解してセルフクリーニングを行う。

【0098】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、基体の表面に配設された下地層がAl、Zr、Si、Ti、Zn、Mg、Y、In、Sn、TaおよびSbのグループから選択された金属酸化物微粒子を、Si化合物を主体とする結着材により結着されてなる少なくとも表面が多孔質であるとともに、下地層の上に配設される光触媒膜が下地層の金属酸化物微粒子より平均粒径が小さい酸化チタンの超微粒子を主体とする光触媒性金属酸化物超微粒子を常温硬化性結着材により結着してなることにより、常温で硬化して製造が容易で種々の基体に光触媒膜を形成できるとともに、高い光触媒性、高膜強度および高い付着強度を備えた光触媒体を提供することができる。



【0099】請求項2の発明によれば、加えて平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子が混合した状態で常温硬化性結着材によって結着していることにより、下地層の膜強度が向上し、これに伴い光触媒膜の付着強度が向上した光触媒体を提供することができる。

【0100】請求項3の発明によれば、第1の塗布液調整工程、下地層配設工程、第2の塗布液調整工程および光触媒膜配設工程を具備していることにより、請求項1の効果を有する光触媒体を容易に、しかも要すれば基体を機能体として使用している現場においてさえも製造することが

【0101】請求項4の発明によれば、加えて第1の塗布液調整工程において平均粒径が2種以上に異なる金属酸化物微粒子を結着材分散形成材料および溶液を含む液体中に分散させることにより、請求項2の効果を有する光触媒体を容易に、しかも要すれば基体を機能体として使用している現場においてさえも製造することができる。

【0102】請求項5によれば、メチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシランオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種の組成物またはOH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物、ならびに酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種の酸化触媒を配合した結着材溶液と、結着材溶液中に分散させた金属酸化物微粒子とを含有していることにより、基体の表面に塗布し、15～300℃の範囲で焼成するだけで、少なくとも表面が多孔質で、光触媒膜の付着強度が大きい光触媒体の下地層を容易に形成し得る光触媒体の下地層用塗布液を提供ことができる。

【0103】請求項6の発明によれば、メチル基を含むオルガノモノシランおよびメチル基を含むオルガノシラ

ンオリゴマーからなるグループから選択された少なくとも一種の組成物、またはOH基を有しない有機溶媒にポリシラザンと酸化触媒とを配合した組成物、ならびに酸、アルカリ、亜鉛化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなるグループから選択された少なくとも一種の酸化触媒を配合した結着材溶液と、結着材溶液中に分散させてなる酸化チタン超微粒子とを含有していることにより、基体の下地層の表面に塗布し、15～300℃の範囲で焼成するだけで、光触媒膜の下地層への付着強度が大きい光触媒膜を容易に形成し得る光触媒膜用塗布液を提供することができる。

【0104】請求項7の発明によれば、請求項1および2の効果を有する機能体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒体の第1の実施形態における光触媒膜の断面を拡大して示す概念的な要部拡大断面図

【図2】本発明の光触媒体の第2の実施形態における光触媒膜の断面を拡大して示す概念的な要部拡大断面図

【図3】本発明の光触媒体の第3の実施形態における光触媒膜の断面を拡大して示す概念的な要部拡大断面図

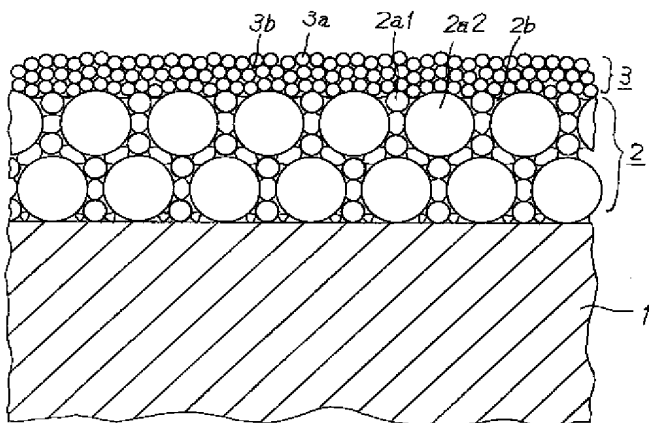
【図4】本発明の機能体の第1の実施形態としての蛍光ランプを示す要部断面一部切欠正面図

【図5】本発明の機能体の第2の実施形態としてのトンネル用照明器具を示す概念的断面図

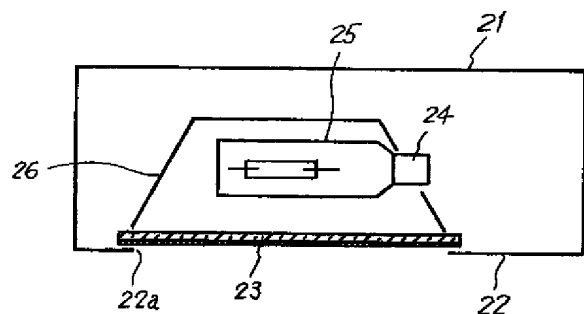
#### 【符号の説明】

- 1…基体
- 2…下地層
- 2a…酸化ケイ素微粒子
- 2b…常温硬化性結着材
- 3…光触媒膜
- 3a…酸化チタンの超微粒子
- 3b…常温硬化性結着材

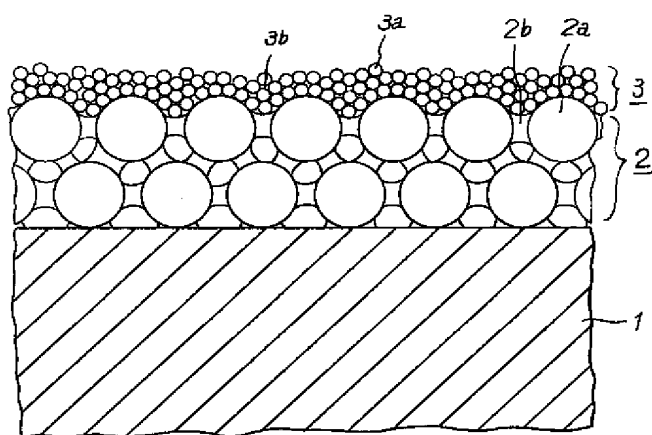
【図3】



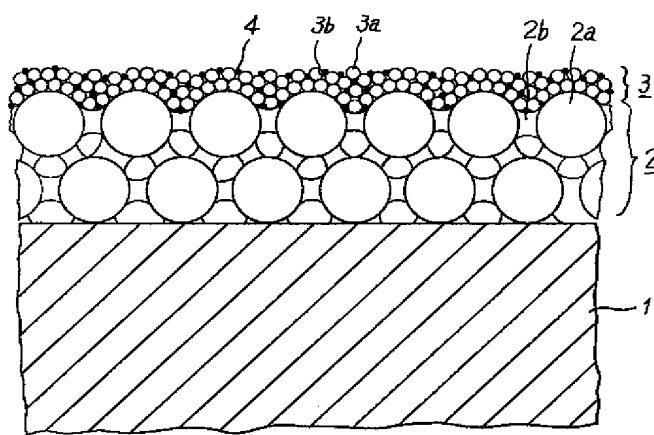
【図5】



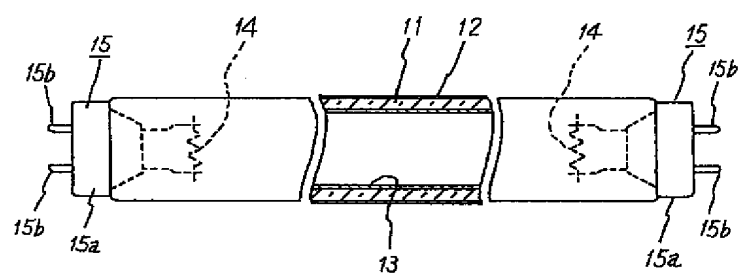
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 5/00

7/12

183/00

183/04

183/16

201/00

識別記号

F I

C 0 9 D 7/12

183/00

183/04

183/16

201/00

B 0 1 D 53/36

テーマコード(参考)

J

F ターム(参考) 4D048 AA21 AA22 BA01Y BA03X  
BA06X BA07X BA08Y BA10X  
BA13X BA16Y BA17Y BA18Y  
BA21Y BA22Y BA24Y BA41X  
BB03 CC38 CC63 EA01  
4F100 AA17A AA18A AA19 AA19A  
AA20A AA20C AA21C AA22A  
AA25A AA27A AA28A AG00  
AK52A AT00B BA03 BA10B  
BA10C DE01A DE01C DJ00A  
EH462 EJ862 GB90 JC00  
JL06 JL08C  
4G069 AA03 AA08 AA09 BA01A  
BA01B BA02A BA02B BA04A  
BA04B BA05A BA06A BA21C  
BA48A BB04A BC18A BC22A  
BC26A BC40A BC56A BE32C  
CA01 CA11 CA17 EA11 EC28  
EE06 FA03 FA04 FB23 FB71  
FC05  
4J038 DL031 DL171 HA216 HA446  
KA04 KA06 KA12 KA20 MA10  
NA05 NA18 PA14 PA18 PB05  
PB06 PB09 PC02 PC03 PC04  
PC06 PC08 PC10

**PAT-NO:** JP02001328201A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001328201 A  
**TITLE:** PHOTOCATALYST, METHOD FOR  
MANUFACTURING THE SAME,  
COATING SOLUTION FOR  
SUBSTRATE LAYER OF  
PHOTOCATALYST, COATING  
SOLUTION FOR PHOTOCATALYST  
FILM, AND FUNCTIONAL BODY  
**PUBN-DATE:** November 27, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
MATSUDA, RYOTARO	N/A
SAITO, AKIKO	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TOSHIBA LIGHTING & TECHNOLOGY CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2000293355  
**APPL-DATE:** September 27, 2000

**PRIORITY-DATA:** 2000071246 (March 14, 2000)

**INT-CL (IPC) :** B32B009/00 , B01D053/86 ,  
B01J035/02 , B01J037/02 ,  
B32B005/22 , C09D005/00 ,  
C09D007/12 , C09D183/00 ,  
C09D183/04 , C09D183/16 ,  
C09D201/00

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ordinary temperature curable photocatalyst having high adhesion strength, photocatalytic action and photocatalyst film strength, a method for manufacturing the same, a coating solution for the substrate layer of the photocatalyst, a coating solution for a photocatalyst film and a functional body using the same.

**SOLUTION:** The photocatalyst comprises a substrate 1, the substrate layer 2 formed by bonding metal oxide fine particles 2a with a mean particle size of 10-100 nm comprising an oxide of a metal selected from the group consisting of Al, Ar, Si, Ti, Zn, Mg, Y, In, Sn, Ta and Sb by a binder 2b based on an Si compound and having at least a porous surface and arranged on the surface of the substrate and the photocatalyst film 3 formed by bonding photocatalytic metal oxide ultrafine particles, which are based on titanium oxide ultrafine particles preferably having a mean particle size of 4-10 nm smaller than the mean particle size of the metal oxide fine particles 2a of the substrate layer 2, by an ordinary temperature curable binder 3b and arranged on the substrate layer 2. If two or more kinds of metal oxide fine particles having different mean

particle sizes are mixed, the film strength of the substrate layer 2 is enhanced.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO